



UNIVERSIDADE DO VALE DO TAQUARI
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO, ATRAVÉS DA INJEÇÃO DE OZÔNIO, NA
REMEDIÇÃO DA ÁREA CONTAMINADA POR GASOLINA.**

Jonas Ebeling

Lajeado, novembro de 2020

Jonas Ebeling

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO, ATRAVÉS DA INJEÇÃO DE OZÔNIO, NA
REMEDIÇÃO DA ÁREA CONTAMINADA POR GASOLINA.**

Trabalho apresentado na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do curso de Engenharia Química, da Universidade do Vale do Taquari - Univates, como parte da exigência para a aprovação na disciplina.

Orientador(a): Dr. Eduardo Miranda Ethur.

Lajeado, novembro de 2020

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
1.1 Objetivos	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1 Áreas Contaminadas no Brasil	12
2.2 Atividades Potencialmente Poluidoras.....	13
2.3 Impactos Ambientais em Postos Revendedores	15
2.3.1 Impactos Ambientais Causados pela Gasolina	16
2.4 Técnicas de Remediação	17
2.4.1 Processos Físicos	18
2.4.1.1 Injeção de Ar (Air Sparging)	18
2.4.1.2 Bioventilação	18
2.4.1.3 Extração Multifásica	19
2.4.2 Bioremediação	19
2.4.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	20
2.4.3.2 Persulfato de Sódio	22
2.4.3.3 Permanganato de Potássio	22
2.4.3.4 Ozônio	23
2.5 Gasolina.....	25
2.5.1 Características Físico-químicas da Gasolina.....	26
2.5.1.1 Pressão de Vapor.....	26

2.5.1.2 Solubilidade.....	27
2.5.1.3 Viscosidade	27
2.5.1.4 Densidade	27
2.5.2 Toxicidade da Gasolina	27
3 METODOLOGIA.....	29
3.1 – Dados da área	29
3.1.1 Localização da área a ser remediada	29
3.1.2 Histórico Ambiental	29
3.1.3 Amostragem Inicial.....	30
3.2 Gerador de Ozônio	30
3.2.1 Instalação do Gerador de ozônio	30
3.2.2 Interligação da Central dos equipamentos até o poço de injeção	32
3.2.3 Escolhas dos pontos a serem conectados ao sistema;.....	32
3.3 Parâmetros Avaliados.....	33
3.3.1 Parâmetros avaliados in-situ;.....	33
3.3.1.1 Nível freático	33
3.3.1.2 Ozônio Dissolvido em água.....	33
3.3.1.3 pH.....	33
3.3.2 Parâmetro avaliado em laboratório	34
3.4 Procedimento de amostragem	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1 – Quanto à variação do nível freático	36
4.2 – Leituras de pH	40
4.3 – Quanto à Injeção de Ozônio (g/h)	41
4.4 – Quanto aos resultados analíticos.....	43
5 CONCLUSÃO.....	49
REFERÊNCIAS.....	51

LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS

Figura 1: Distribuição das áreas contaminadas no Brasil.....	13
Figura 2: Número de Indústrias e Postos de Combustível por Estado	14
Figura 3: Nível do potencial de poluição de cada Estado.....	14
Figura 4: Geração do ozônio através do processo corona.....	25
Figura 5: Aplicação do ozônio no poço de injeção	31
Figura 6: Equipamento ozonizador operacional na área	32
Figura 7: Índices pluviométricos da região metropolitana em 2020	38
Figura 8: Planta Hidrogeológica elaborada a partir dos dados coletados em julho de 2020.....	39
Gráfico 1: Variação de pH / poço.	40
Gráfico 2: Concentrações de benzeno verificadas entre janeiro e outubro de 2020	44
Figura 9: Mapa comparativo da pluma de Benzeno entre janeiro de 2020 a outubro de 2020	45
Gráfico 3: Concentrações de tolueno verificadas entre janeiro e outubro de 2020	45
Figura 10: Mapa comparativo da pluma de tolueno entre janeiro de 2020 a outubro de 2020.	46
Gráfico 4: Concentrações de etilbenzeno verificadas entre janeiro e outubro de 2020	46

Figura 11: Mapa comparativo da pluma de etilbenzeno entre janeiro a outubro de 2020.	47
Gráfico 5: Concentrações de Xileno verificadas entre janeiro e outubro de 2020	47
Figura 12: Mapa comparativo da pluma de xileno entre janeiro a outubro de 2020	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nível Freático (m)	36
Tabela 2 – Leituras de pH	40
Tabela 3 – Injeção de Ozônio (g/h).....	42
Tabela 4 – Resultados Analíticos para água subterrânea (µg/L).....	43

RESUMO

O aumento de casos de contaminação da água e do solo pelos petroderivados e a alta toxicidade destes produtos tornou imprescindível o desenvolvimento de técnicas, visando a atenuação do impacto ambiental. Dentre os diversos processos disponíveis para a remediação de sítios contaminados com hidrocarbonetos, os que utilizam oxidantes químicos se tornam os mais promissores, eficientes e rápidos para estabelecimento das concentrações de contaminantes em níveis aceitáveis perante as normativas vigentes. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do processo de remediação, através da técnica de injeção direta de Ozônio, em poços de monitoramento de posto revendedor com histórico de contaminação por Gasolina, durante o período de junho a outubro de 2020. Para verificação da eficiência do processo de ozonização, foram realizadas amostragens de água subterrânea nos pontos com maior concentração de benzeno verificada durante o monitoramento ambiental realizado em Janeiro de 2020 (PM01, PM03, PM13, PM16, PM21 e PM23), a cada 90 dias, tendo como finalidade a avaliação dos índices de Benzeno, Tolueno, Xileno e Etilbenzeno – série BTXE, presentes na água subterrânea contaminada e também avaliados *in-situ*, dados do comportamento do nível freático local e pH a cada 15 dias e a quantidade de oxidante dissolvido na água mensalmente. Como resultados dos trabalhos foram verificadas reduções nas concentrações de Benzeno variando entre 79-100%, na de Tolueno (entre 80-100%), na de Etilbenzeno (entre 85-100%) e na de Xileno (entre 79-100%). Conclui-se desta forma que o processo operacional através da injeção de ozônio mostrou-se efetivo para mineralização dos compostos contaminantes da série BTXE, durante o período avaliado.

PALAVRAS-CHAVE: remediação, ozônio, gasolina.

1 INTRODUÇÃO

O petróleo representa atualmente 40% da fonte energética mundial. A comercialização dos produtos derivados de petróleo, no Brasil, cresceu significativamente após a revolução industrial da década de 70, como consequência, notícias sobre derrames e vazamentos passaram a ser frequentes, ocasionando graves danos ambientais.

Um dos principais e mais conhecidos petroderivados, é a gasolina constituída, basicamente, por hidrocarbonetos relativamente voláteis, classificados como alifáticos, aromáticos e poliaromáticos. Os aromáticos são altamente tóxicos, apresentando riscos à saúde humana em concentrações baixas a nível de parte por milhão (ppm), sendo considerados depressantes do sistema nervoso central e podem causar leucemia em exposições crônicas. Os hidrocarbonetos poliaromáticos abrangem centenas de compostos de elevada toxicidade, muitos deles são listados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA) como poluentes prioritários devido ao risco carcinogênico e mutagênico apresentados.

A gasolina comercializada no Brasil deve, obrigatoriamente, conter 25% de álcool etílico anidro (etanol) e ser isenta de chumbo. Outros compostos oxigenados podem ser encontrados com a finalidade de aumentar a octanagem do combustível ou reduzir a poluição.

Em um vazamento de gasolina, uma das principais preocupações, é a contaminação das águas subterrâneas utilizadas como fonte de abastecimento

para o consumo humano, porém antes de atingir o meio aquoso ela migra pela zona não saturada, contaminando-a. Ao passar pela zona não saturada a gasolina ficará retida nos poros do solo, formando a chamada Fase adsorvida. Em contato com a água, a gasolina passa a flutuar sobre o lençol freático, formando a chamada Fase Livre. Parte do produto que atingiu o solo se dissolve parcialmente ao longo do tempo, formando uma pluma de contaminação denominada de Fase Dissolvida. O etanol presente na gasolina aumentará a solubilidade de alguns compostos como o benzeno, tolueno e xilenos na água através do processo de co-solvência, aumentando a proporção do impacto ambiental.

Devido à elevada toxicidade e aos problemas ambientais que podem ser gerados por um vazamento de gasolina, tornou-se imprescindível o desenvolvimento de técnicas visando à atenuação do problema. Dentre as técnicas mais utilizadas, destacam-se os processos físicos, químicos e biológicos.

O processo físico visa à separação do material, tratando sem destruí-lo ou modificá-lo quimicamente. Dentre eles, os mais utilizados são a aspersão de ar e adsorção em carvão ativado.

O tratamento biológico ou biorremediação é uma ciência que estuda, monitora e utiliza um conjunto de tecnologias para remover e neutralizar poluentes orgânicos presente no solo, na água ou em outros ambientes a partir da ação de microrganismos. Bactérias, fungos e leveduras possuem a habilidade de degradar uma ampla diversidade de substâncias orgânicas, comumente encontradas em cenários de contaminação por derivados de petróleo. Por assimilarem tais compostos, como fonte de carbono e/ou energia, os microrganismos vêm se apresentando como poderosa alternativa aos métodos convencionais. O produto resultante da degradação dos hidrocarbonetos pelos microrganismos é principalmente CO₂ e água, ou seja, ocorre a mineralização dos hidrocarbonetos.

Os métodos químicos utilizados para a remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos são a extração com solvente, extração multifásica e oxidação química. Dentre as técnicas de oxidação química, os mais utilizados atualmente estão os processos de tratamento chamados “Processos Oxidativos Avançados (POA)”, que podem ser muito eficientes no que diz respeito à destruição de

compostos tóxicos, uma vez que promovem a oxidação ou redução de poluentes químicos existente na água, no solo e no ar. Dentre os oxidantes mais utilizados, podemos citar a injeção direta no solo de persulfato de sódio, percarbonato de sódio, permanganato de potássio, processo FENTON e a ozonização. A ozonização é um tipo de POA, baseado na utilização do gás ozônio, como agente oxidante.

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar a eficiência do processo de remediação, através da injeção direta de ozônio, em poços de monitoramentos de um posto revendedor com histórico de contaminação por gasolina, durante o período de junho a outubro de 2020.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos Gerais

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência do processo de remediação, através da técnica de injeção direta de Ozônio, em poços de monitoramento de posto revendedor com histórico de contaminação por Gasolina.

1.1.2 Objetivos Específicos

Com base no objetivo geral, tem-se como objetivos específicos:

- Verificar e avaliar o comportamento do nível freático local e do pH das águas subterrâneas durante o processo oxidativo, realizado entre maio e outubro de 2020;
- Avaliar a redução dos compostos benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno após a injeção do oxidante ozônio durante o período proposto;
- Obter conhecimentos práticos para o desenvolvimento e direcionamento de novos projetos de remediação ambiental através da técnica implantada;

- Verificar a perda de carga existente entre o ponto de geração de ozônio e o ponto de injeção do oxidante.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Áreas Contaminadas no Brasil

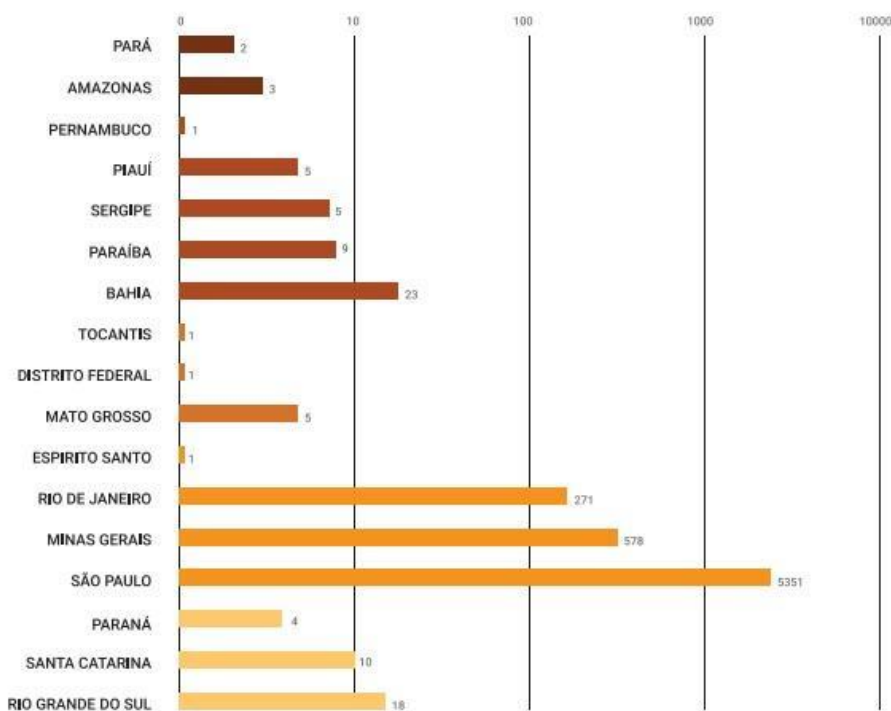
Entende-se como áreas contaminadas (AC) como sendo área, terreno, local, instalação, edificação ou benfeitoria que contenha quantidades ou concentrações de quaisquer substâncias ou resíduos em condições que causem ou possam causar danos à saúde humana, ao meio ambiente ou a outro bem a proteger e que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural (SÃO PAULO, 2009).

Atualmente, a questão ambiental não é tratada como prioridade pela maioria dos estados Brasileiros, sendo que apenas 3 deles (São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais) iniciaram um levantamento sobre as áreas contaminadas em seu território e procuraram registrar as áreas no Banco de Dados Nacional sobre áreas Contaminadas (BDNAC), instituído pela Resolução Conama nº 420. Araújo (2011) concluiu que o maior nível de gerenciamento foi encontrado na região Sudeste e encontra-se em evolução na região Sul. Nos demais estados a situação foi considerada alarmante.

Na Figura 1, pode ser verificado o número total de Áreas Contaminadas (ACs) identificadas por região do país. O Instituto de Pesquisas Tecnológica (IPT) esclarece que o grande registro e concentração das áreas contaminadas na região sudeste, principalmente em São Paulo (80%), deve-se a atuação pioneira da

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), no gerenciamento de áreas contaminadas.

Figura 1: Distribuição das áreas contaminadas no Brasil.



Fonte: Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT, 2019)

No estado de São Paulo foram identificadas até meados de 2019, 5351 áreas contaminadas, sendo que 3825 (71%) foram relacionadas a problemas em postos de combustíveis. Dentre os principais contaminantes presentes nas áreas identificadas como contaminadas, refletem aos solventes aromáticos e PAHs (associados principalmente aos postos de combustível), a metais (1016 áreas) e solventes halogenados (404 áreas). (IPT, 2019).

2.2 Atividades Potencialmente Poluidoras

Devido à falta de registro de áreas contaminadas na maioria dos estados brasileiros, o Instituto de Pesquisa Tecnológicas de São Paulo realizou uma simulação visando o mapeamento das atividades potencialmente poluidoras no resto do país, considerando para isso, a quantidade total de indústrias e postos de combustível em cada Estado. Os resultados deste seguem plotados na Figura 2:

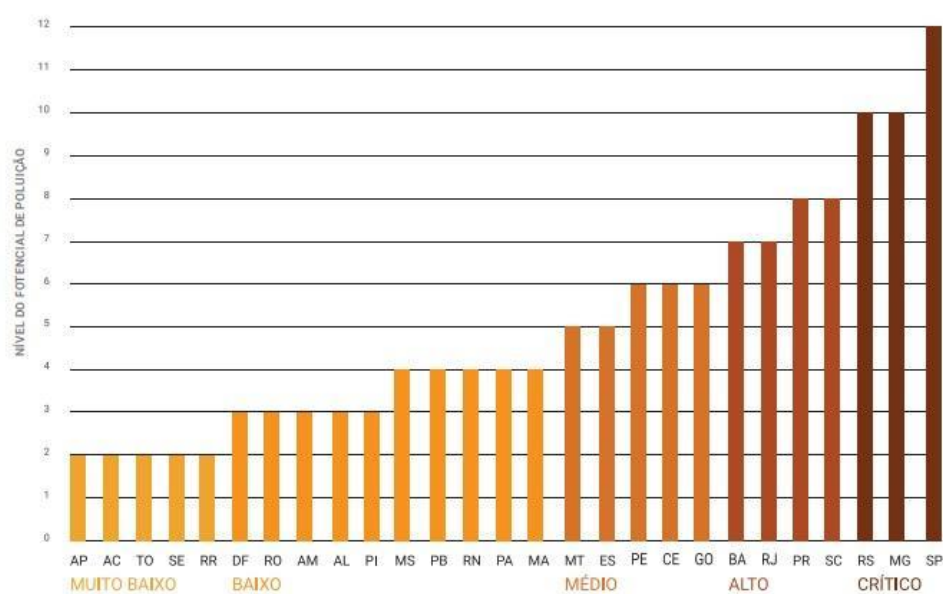
Figura 2: Número de Indústrias e Postos de Combustível por Estado

INDÚSTRIAS		POSTOS DE COMBUSTÍVEL	
≤ 5.000	RR, AP, AC, TO, SE, AL, PI, MA	≤ 500	RR, AP, AC, TO, SE, DF
5.000 a 10.000	MS, PB, RN, DF, MG, PA	de 500 a 1.000	RO, AL, RN, MS, AM, ES, PB, PI e PA
de 10.000 a 30.000	ES, PE, CE, BA, GO, RJ	de 1.000 a 2.000	MG, MA, PE, CE e GO
de 30.000 a 50.000	SC e PR	de 2.000 a 3.000	SC e PR
de 50.000 a 100.000	RS e MG	de 3.000 a 5.000	RS e MG
> 100.000	SP	> 5.000	SP

Fonte: Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT.2019)

A partir da organização dos resultados demonstrados na Figura 2, com a quantidade de áreas potencialmente poluidoras, o IPT desenvolveu uma metodologia para classificação dos Estados quanto ao nível do seu potencial poluidor. A metodologia utilizada soma as faixas criadas para indústria e posto de combustível em cada estado, por exemplo: Estado X = Faixa 2 (indústrias) + Faixa 2 (Postos) = 2 + 2 = Nível 4, o qual possibilitou a geração da Figura 3:

Figura 3: Nível do potencial de poluição de cada Estado



Fonte: Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT, 2019)

2.3 Impactos Ambientais em Postos Revendedores

A comercialização de combustível, quando realizada sem os mínimos cuidados técnicos necessários e práticas de trabalho inadequadas, oferece um grande risco à segurança da população, bens públicos, privados e meio ambiente (CETESB, 2009).

Muitos dos casos de contaminação estão relacionados por descuidos operacionais durante a descarga dos caminhões tanques, pequenos vazamentos em linhas, tanques de armazenamento de combustível furado, problemas de estanqueidade em Caixa Separadora de Água e Óleo (CSAO) e infiltração na pista de abastecimento (OLIVEIRA, 1992, CETESB, 2009).

Vazamentos de combustível em postos revendedores merece atenção especial por parte das autoridades públicas principalmente quando estes encontram-se em áreas urbanas. Em determinados casos, o produto vazado pode atingir sistemas subterrâneos públicos de esgoto, águas pluviais, metrô, escavações, eletrificações, poços de água, causar odores nocivos à saúde do homem, além de acarretarem a contaminação do solo e água subterrânea (RAMOS, 2006).

Em um derramamento de combustível derivado de petróleo, a principal preocupação é a contaminação da água subterrânea. Segundo a CETESB (2003), estima-se que um vazamento que derrame 10 mL de produto combustível por dia durante o período de um ano, poderá comprometer aproximadamente 3 milhões de litros de água.

Quando ocorre um vazamento de gasolina em linhas ou tanques de armazenamento subterrâneo, pode-se encontrar, devido a grande quantidade de compostos presentes nela, 3 fases distintas de contaminação. Ao migrar pela zona insaturada, parte do combustível pode ficar retida no solo, chamando este fenômeno de fase sorvida. Ao atingir o lençol freático (zona saturada), o combustível inicialmente será encontrado em uma fase separada chamada de

fase livre. Parte do produto que atingir a zona saturada irá dissolver, passando a chamar de fase dissolvida (OLIVEIRA, 1992).

No estado do Rio Grande do Sul, o controle das atividades em posto revendedores está sendo realizado pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM) desde 1996, ano em que houve um grande incremento nos casos de vazamentos e reclamações de outras formas de contaminação, como efluentes de lavagem e emissões atmosféricas. Atualmente, existem no estado 3450 postos de combustíveis cadastrados (SULPETRO, 2020).

2.3.1 Impactos Ambientais Causados pela Gasolina

O maior problema de contaminação relaciona-se com os hidrocarbonetos aromáticos presente na composição da gasolina. Além de estes serem mais tóxicos que os compostos alifáticos, possuem maior mobilidade em água (cerca de 3 a 5 vezes maior) e menor coeficiente de partição octanol-água (lenta absorção no solo), significando que a via preferencial de transporte será pelo meio água (TIBURTIUS & ZAMORA, 2003).

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) que compõem a gasolina não são degradados facilmente pelos microrganismos encontrados no solo, resultando em sua acumulação no meio ambiente e por consequência, na contaminação dos ecossistemas (JACQUES *et al.*, 2007).

Outra grande desvantagem em um vazamento por gasolina no Brasil, é que esta possui em sua composição etanol, que aumenta a solubilidade dos compostos aromáticos na água através do processo de co-solvência. Este processo ocorre, pois o álcool existente na gasolina é completamente miscível em água e formará uma pluma de contaminação neste meio subterrâneo. Uma alta concentração de etanol na água facilitará a transferência de solventes aromáticos como o benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno (BTXE) para a fase aquosa, isso é, aumentará a magnitude da contaminação pelo aumento da concentração de contaminantes na água (TEIXEIRA, 2007).

A presença de etanol dificulta o processo de degradação natural pelos microrganismos e também ajudam na persistência de compostos da série aromática (BTXE). Dependendo da tecnologia de remediação a ser utilizada, existe a possibilidade de competição na degradação de determinados compostos na presença de etanol, o que gera o aumento dos custos e tempo para remediação da área contaminada. (SANTOS *et al.*, 2004; TEIXEIRA, 2007).

2.4 Técnicas de Remediação

Existem várias técnicas visando diminuir e ou atenuar os impactos causados por vazamentos de combustível. As ações de recuperação são imprescindíveis quando existe uma fonte ativa de contaminação, ou uma via pelas quais os contaminantes possam se propagar, e ainda quando existe a exposição que ofereça risco a saúde humana (água para consumo humano e solo para cultivo) (RITTMANN, 2003).

O tratamento do solo e ou da água subterrânea pode ser realizado *in-situ*, *on-site* e *off-site*. O tratamento *in-situ* consiste em ações de remediação no local onde ocorreu o vazamento (não há remoção de solo), podendo ser por sucção de ar, injeção de agentes oxidantes e remediações biológicas exemplificam estes tratamentos (OLIVEIRA, 1992).

No tratamento *off-site*, as ações de remediação são realizadas fora do local onde ocorreu a contaminação, podendo ser realizadas por co-processamento, bombeamento da água contaminada para tratamento em outra planta, enquanto que no tratamento *on-site*, a água e o solo são removidos e tratados no local (OLIVEIRA, 1992).

A implantação de técnica de remediação tem por objetivo a redução das concentrações contaminantes do meio solo ou água subterrânea, diminuindo assim riscos à saúde humana e também ao ecossistema. A seleção do método apropriado de remediação leva em consideração fatores geológicos e hidrogeológico do local, além de fatores históricos quanto a origem do vazamento e tipo de contaminante (TIBURTIUS E ZAMORA, 2003).

Podemos dividir os processos de remediação entre tratamentos físicos (injeção de ar, remoção de fase livre, extração de vapores do solo, extração com solventes e extração multifásica), tratamentos químicos (Processos Oxidativos Avançados por meio da injeção de Peroxido de hidrogênio (processo FENTON), Persulfato de Sódio, Permanganato e Ozônio) e tratamentos biológicos (biorremediação) (MELO *et al.*, 2001).

2.4.1 Processos Físicos

2.4.1.1 Injeção de Ar (Air Sparging)

É uma tecnologia *in situ* que envolve a injeção de ar na zona saturada do solo, produzindo borbulhamento na água. As bolhas de ar são introduzidas horizontalmente e verticalmente pela coluna de solo, capturando os compostos voláteis enquanto este se move para cima (DYMINSKI, 2006). A injeção de ar sob a pluma de contaminação faz com que ocorra a volatilização dos contaminantes e o aumento da quantidade de oxigênio dissolvida no meio (MASTERS, 1998). O oxigênio atuará como receptor de elétrons, sendo que os contaminantes serão utilizados pelas bactérias como fontes de carbono, necessário para manter suas funções metabólicas, incluindo crescimento e a reprodução (ATLAS, 1997).

O sistema de injeção de ar é limitado para sites com média ou alta condutividade hidráulica. Este sistema é bastante utilizado de forma combinada com o EVS, pois a contaminação dissolvida na água que será volatilizada para o solo pelo sistema de injeção de ar, é capturada pelo vácuo realizado no sistema EVS (SENAI, 2008).

2.4.1.2 Bioventilação

Bioventilação é uma técnica que se baseia no estímulo da degradação *in situ* de qualquer composto degradável aerobicamente, através do fornecimento de baixos caudais de oxigênio aos microrganismos presentes na zona insaturada. Normalmente, o oxigênio é fornecido através da injeção direta de ar (DYMINSKI, 2006).

Essa técnica tem limitações e depende das características encontradas no solo como: elevado teor de argila, umidade e matéria orgânica, baixa permeabilidade, baixas temperaturas e pH. Em condições favoráveis, esta técnica é relativamente fácil de implantar e com custos razoavelmente baixos quando comparado com as demais tecnologias (COSTA, 2006).

2.4.1.3 Extração Multifásica

A extração multifásica utiliza-se de bombas de alto vácuo para captação das diferentes fases de contaminação que podem ser verificadas em um cenário de contaminação ambiental (vapor adsorvido no solo, fase dissolvida e livre da água subterrânea). A extração multifásica auxilia no processo de bioremediação natural do solo, pois com a utilização de alto vácuo, gera-se uma circulação forçada de ar na zona não saturada do solo e consequente fornecimento de ar para os microrganismos aeróbicos presentes nas porções subterrâneas (DYMINSKI, 2006).

2.4.2 Bioremediação

A bioremediação consiste na utilização de microrganismos (bactérias, fungos ou leveduras) para obter a mineralização dos poluentes orgânicos presentes nas águas e solos subterrâneos. (TIBURTIUS & ZAMORA, 2003).

Os microrganismos mineralizam substâncias orgânicas presentes no solo ou na água subterrânea, transformando-as principalmente em dióxido de carbono e água. Eles devem estar ativos e saudáveis para poderem desempenhar sua tarefa de remediação. Para isso, fatores como temperatura, quantidade de nutrientes e oxigênio devem estar em condições ideais para possibilitar o seu desenvolvimento (RITTMANN & MCCARTY, 2003).

Pode ser citado como estratégias de biorremediação as técnicas da atenuação natural, a bioestimulação, a bioadição e a fitorremediação. Na bioestimulação, ocorre um aumento do número de microorganismos degradadores ou a estimulação da atividade destes. Isso é obtido através da adição de

nutrientes (nitratos, sulfatos, dióxido de carbono) e oxigênio associados com o controle do pH, temperatura e umidade (MELO *et al.*, 2001).

A bioadição consiste na adição de microrganismos na área contaminada com capacidade para degradar o contaminante. Esta adição ocorre por inoculação de culturas puras e ou de consórcios de microrganismos, contendo isolados pré-selecionados e com capacidade de degradação comprovada (TEIXEIRA, 2007).

A fitorremediação é uma estratégia de biorremediação que utiliza plantas capazes de bioacumular toxinas em suas partes acima da superfície, que são colhidas então para a remoção (MELO *et al.*, 2001).

2.4.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os agentes oxidantes são conhecidos desde o século XIX. Os primeiros trabalhos desenvolvidos na década de 80 tratavam da remediação de água subterrânea *ex situ*, ou seja, a água subterrânea contaminada era bombeada para fora do meio em que se encontrava, para então ser tratada por oxidantes como peróxido de hidrogênio puro ou ozônio. A primeira aplicação *in situ* do processo de remediação por oxidação química foi registrada em 1984 (SIEGRIST *et al.*, 2011).

Apesar da reação com peróxido de hidrogênio catalisado com ferro (II) em meio ácido (Processo FENTON) já ser conhecido desde o século XIX (FENTON, 1876), foi a partir da década de 90 que se passou a utilizar esse forte oxidante para tratamento de áreas contaminadas, tanto *in situ* como *ex situ*. Ao mesmo tempo, no início do século XXI, outros oxidantes passaram a ser estudados com objetivo de remediação, como o permanganato de potássio e o persulfato de sódio, dentre outros (SIEGRIST *et al.*, 2011).

A oxidação química se baseia na mistura de um agente químico oxidante no meio contaminado para que se promova a reação entre o oxidante e o contaminante. É desejável que os produtos de reação sejam menos nocivos para receptores humanos e para o meio ambiente do que o contaminante original. Além disso, é esperado que a oxidação permita a total mineralização do contaminante, convertendo-o em água, dióxido de carbono e íons inorgânicos, bem como em

outros compostos orgânicos intermediários que possam ser formados durante a reação (MAXIMIANO, 2014).

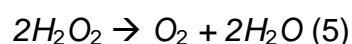
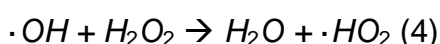
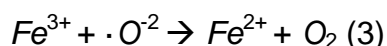
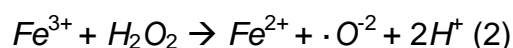
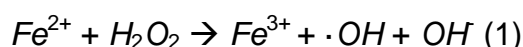
A USEPA (2004) listou dentre as vantagens da utilização de processos oxidantes a: facilidade dos contaminantes serem destruídos *in situ*; rápida destruição dos contaminantes (semanas ou meses); os custos de operação e monitoramento são reduzidos quando comparada às outras tecnologias; compatível com pós-tratamento de atenuação natural e pode colaborar com a biodegradação aeróbica e anaeróbica; algumas tecnologias causam poucos distúrbios à área operacional.

2.4.3.1 Processo Fenton

A reação de Fenton é formada por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e um catalisador de ferro (II). Sozinho, o Peróxido de hidrogênio não se torna efetivo para a mineralização de compostos orgânicos, porém quando combinado com Ferro bivalente em meio ácido, se torna um bom oxidante químico (potencial de oxidação de 1,77 V) e é empregada usualmente em remediação de área contaminada por hidrocarbonetos (MAXIMIANO, 2014).

Os produtos formados durante a oxidação de compostos orgânicos pela reação de FENTON são geralmente dióxido de carbono (CO_2) e água.

Durante a reação é liberada grande quantidade de calor e energia (exotérmica) e resulta na completa mineralização dos composto. O catalisador de ferro (II) é então regenerado pela reação do ferro (III) com peróxido (PETERS, 2001). O mecanismo de reação de Fenton é descrito pelas equações de 1 a 5 (HULING; PIVETZ, 2006):



Diversos fatores são determinantes para que a reação de Fenton ocorra com eficiência, dentre os fatores a serem considerados estão: pH; quantidade de peróxido requerida, quantidade de ferro no meio, temperatura e produção de gás (PETERS, 2001).

2.4.3.2 Persulfato de Sódio

O Persulfato de sódio é uma química de oxidação emergente para destruição de um grande número de contaminantes químicos *in situ* e *ex situ*. O persulfato ativado tem sido utilizado em aplicações-piloto e de escala completa de campo em mais de 60 sítios por mais de 20 estados, tratando eficazmente etenos-clorados, etanos clorados, metanos clorados, hidrocarbonetos de petróleo, BTEX e MTBE. O Persulfato ativado forma radicais de sulfato que perfazem a principal trajetória de oxidação. Os radicais de sulfato são um dos mais fortes oxidantes disponíveis com um potencial de oxidação de 2,6V, quando comparado com o radical do hidroxil (2,7V) e o íon de permanganato (1,4V), sendo efetivo para a oxidação de um grande número de espécies químicas (CAO et al., 2008).

O Persulfato de sódio tem o segundo maior potencial entre os oxidantes (perdendo apenas para o Ozônio) e se torna mais estável e seguro que o radical produzido pelo peróxido de hidrogênio (MAXIMIANO, 2014).

2.4.3.3 Permanganato de Potássio

O permanganato de potássio é um dos oxidantes mais utilizados em áreas de remediação ambiental. A expressiva utilização deste oxidante deve-se ao fato de que seu potencial de oxidação é relativamente elevado (1,70 V), associado ao seu potencial para oxidar uma gama de contaminantes, pela facilidade de ativação e também pelo seu baixo custo (KAO et al., 2008).

Uma desvantagem desse oxidante é a grande reatividade que o permanganato tem com os compostos orgânicos presentes no solo, principalmente os ácidos húmicos e fúlvicos que possuem muitas insaturações em

suas cadeias moleculares, levando a um consumo maior de oxidante quando aplicado *in situ*. (SEOL; ZHANG; SCHWARTZ, 2003):

2.4.3.4 Ozônio

Quando comparado a outros agentes oxidantes, o ozônio se destaca pelo elevado potencial de oxidação (2,07 mV). O ozônio é o segundo mais poderoso agente oxidante, perdendo apenas para o flúor (3,06 mV) (LAPOLLI et al., 2003; RUSSEL; HUGO; AVLIFFE, 1999).

O ozônio é formado naturalmente na estratosfera em pequenas quantidades (0,05 mg/L) pela ação da radiação ultravioleta do sol sobre o oxigênio. Uma pequena quantidade de ozônio também é formada na troposfera como subproduto das reações fotoquímicas entre hidrocarbonetos, oxigênio e nitrogênio que são lançados por automóveis, indústrias, florestas e ação vulcânica. Porém, o gás produzido é muito instável e decompõe-se rapidamente no ar (PRESTES, 2007).

O ozônio é relativamente instável em solução aquosa e apresenta meia-vida que varia de 20 a 30 min em água destilada a 20°C (VIDAL, 2003), embora alguns autores já tenham reportado uma meia-vida de 165 min (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

A aplicação de ozônio é uma técnica inovadora e promissora de remediação utilizada no processo de oxidação avançada, sendo mais conhecida como Ozone-Sparging. Essa técnica vem demonstrando uma boa eficiência na remediação de derivados de petróleo, solventes clorados e PAHs. Esse processo reduz drasticamente o tempo, o custo total, e prazos levando em comparação os métodos tradicionais de remediação como Bombeamento e Tratamento, Escavação, MPE e outros métodos de remediação *in situ* (MAXIMIANO, 2014).

Esta ferramenta para remediação de fase dissolvida, apresenta resultados expressivos para os principais contaminantes como:

- Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX)
- Metil terc-butil ether (MTBE)
- Terc-Butil Álcool (TBA)
- Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH)
- Organoclorados (PCE, TCE, Cloreto de Vinila)
- Bifenilas Policloradas (PCB)
- Fenóis
- Benzenos Clorados (CBs)
- Pesticidas Orgânicos

Na água subterrânea, por se tratar de um gás altamente reativo, a aplicação do ozônio como agente de remediação pode ser vantajosa sobre os oxidantes líquidos comuns. Oxidantes líquidos possuem limitações de contato com o contaminante em relação ao ozônio gasoso (GARDINALI, 2013).

De forma similar à tecnologia de injeção de ar, o ozônio pode ser co-injetado com oxigênio na zona saturada através de poços de injeção (GARDINALI, 2013).

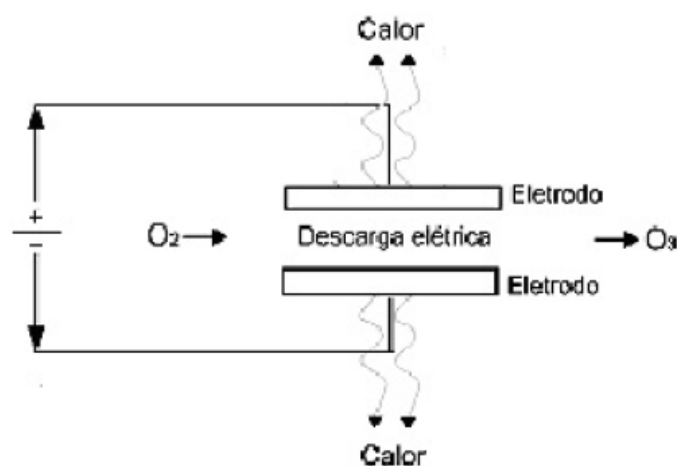
O ozônio a temperatura ambiente e em baixas concentrações, apresenta-se como um gás incolor; já em altas concentrações adquire uma coloração azulada. Com o aumento da temperatura, o ozônio tem sua solubilidade em água reduzida, tornando-se menos estável. Porém o aumento na temperatura não altera expressivamente a taxa de desinfecção do ozônio, com isso percebe-se que a desinfecção é relativamente independente da temperatura (SILVEIRA, et al 2004);

A produção comercial do ozônio é realizada pelo processo de descarga elétrica, também chamado de processo corona. Um gerador de ozônio que utiliza o processo corona é constituído por dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial (aproximadamente 1000 V). O ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre os dois eletrodos. Quando os elétrons possuem energia suficiente para dissociar a molécula de oxigênio, começam a ocorrer colisões, que causam a dissociação do oxigênio e a consequente formação do ozônio (USEPA, 1999).

Devido à grande instabilidade do ozônio é necessário gerá-lo no local onde será usado, pois quando exposto ao ar, o gás se decompõe rapidamente. No processo corona, a produção de ozônio varia dependendo da diferença de potencial, da frequência da corrente elétrica, da constante dielétrica e do espaço de separação entre os eletrodos (DAVE, 1999).

Na Figura 4, pode-se observar um esquema de um gerador de ozônio pelo processo corona.

Figura 4: Geração do ozônio através do processo corona



Fonte: Dave, 1999.

2.5 Gasolina

A Gasolina é o mais conhecido dos combustíveis fósseis, constituída por uma mistura complexa de hidrocarbonetos hidrofóbicos leves, relativamente voláteis, obtida a partir do refino do petróleo. Seus componentes podem ser classificados como alifáticos, aromáticos e poliaromáticos (RAMOS, 2006).

Por ser uma mistura complexa, a gasolina não apresenta uma fórmula química específica. Sua composição é extremamente variável, dependendo da origem do óleo que a gerou, do processo utilizado na refinaria e da existência de aditivos para melhorar o desempenho e minimizar o desgaste mecânico dos motores automotivos (OLIVEIRA, 1992).

Pode-se encontrar na composição da gasolina, compostos oxigenados tais como álcoois e ésteres, que são adicionados com a finalidade de aumentar a octanagem do combustível e reduzir a poluição atmosférica. A octanagem é uma forma de caracterizar a qualidade do combustível, uma boa gasolina irá possuir um maior poder calorífico ou capacidade de gerar combustão (em torno de 80 octanas). Antigamente, o chumbo era adicionado à gasolina com o intuito de aumentar a octanagem, mas por questões ambientais, foi sendo gradualmente eliminado (TEIXEIRA, 2007).

Outra característica da gasolina comercializada no Brasil é a presença de etanol (álcool anidro) na ordem de 22 a 24%, adicionado com a finalidade de reduzir a poluição atmosférica (Brasil, Agência Nacional do Petróleo). A gasolina pode conter também, antioxidantes que evitam a formação da chamada goma, proveniente da oxidação da fração que fica fortemente aderida às paredes do carburador e válvulas, impedindo um melhor desempenho dos equipamentos automotivos. Os detergentes e dispersantes utilizados diminuem, consideravelmente, a formação de depósitos no sistema de alimentação, melhorando o desempenho do motor (CUNHA e LEITE, 2000).

2.5.1 Características Físico-químicas da Gasolina

A gasolina possui extrema inflamabilidade (produz vapores inflamáveis a temperatura de até 60,5 °C em teste de vaso fechado), apresenta características químicas diversificadas e propriedades físicas importantes que devem ser conhecidas para avaliarmos um cenário de contaminação ambiental (TEIXEIRA, 2007).

2.5.1.1 Pressão de Vapor

Pressão de vapor (p_i) é a pressão do composto orgânico puro com seu próprio vapor a uma determinada temperatura. Quanto maior é a temperatura, maior será a pressão de vapor e, por consequência, maior a evaporação do produto. A gasolina possui uma pressão de vapor de 200 mmHg (CETESB, 2003).

2.5.1.2 Solubilidade

Solubilidade é a capacidade de uma substância dissolver-se ou misturar-se com a água em temperatura ambiente. Quanto maior for a temperatura, maior será a solubilidade de uma substância. A gasolina pura é classificada como líquido leve de fase não aquosa (LNAPL) (CETESB, 2003).

Os hidrocarbonetos da gasolina são considerados insolúveis em água, porém certas frações podem ficar dissolvidas. Dos constituintes da gasolina, os compostos monoarômáticos, formados por anel benzênico, são os que possuem maior solubilidade em água. O benzeno é o mais solúvel desta categoria 1780 partes por milhão (ppm) a 20°C. Tolueno tem uma solubilidade de 515 ppm a 20 °C. Os isômeros do xileno possuem diferentes solubilidades: 175 ppm para o orto e metaxileno e 198 ppm para o para-xileno (CORSEUIL & MARINS, 1997).

2.5.1.3 Viscosidade

Viscosidade é a resistência que um gás ou líquido oferece ao fluxo. A adição de álcool ou o aumento da temperatura são fatores que diminuem a viscosidade da gasolina, permitindo uma maior mobilidade desta no solo (TEIXEIRA, 2007).

2.5.1.4 Densidade

Densidade é a razão entre a massa de uma substância e o volume por ela ocupada, a uma dada temperatura. Os combustíveis automotivos possuem densidade inferior a da água ($0,75 \text{ g.mL}^{-1}$), razão pela qual permaneceram inicialmente sobrenadante na coluna. Essa característica associada à insolubilidade irá facilitar no recolhimento em superfícies líquidas (CETESB, 2003).

2.5.2 Toxicidade da Gasolina

Além do risco de inflamabilidade, a gasolina possui em sua composição uma série de hidrocarbonetos altamente tóxicos. A inalação de altas concentrações de vapores da gasolina pode causar depressão do sistema nervoso central (SNC) e óbito devido a insuficiência respiratória. Outro problema resultante da exposição prolongada aos vapores de gasolina é o risco do desenvolvimento de pneumonite. Os vapores da gasolina sensibilizam o miocárdio podendo desencadear fibrilação ventricular (KLAASSEN, 2003).

A ingestão de gasolina é perigosa, pois esta tem tensão superficial baixa, e pode ser enviada ao trato respiratório junto com os vômitos ou a eructação. Ainda, pode provocar a falta de coordenação, confusão, agitação, desorientação e até coma por vários dias ou semanas (TEIXEIRA, 2007). A morbidade é atribuída a aspiração (KLAASSEN, 2003). Os compostos aromáticos presentes na gasolina são considerados altamente poluentes e apresentam toxicidade elevada. O benzeno tem causado efeitos tóxicos graves nos seres humanos expostos a altas concentrações. Os sintomas decorrentes da exposição do benzeno incluem depressões no SNC e no trato gastrointestinal (cefaléia, nervosismo, etc) e anemia aplásica. Ademais, é classificado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) como carcinogênico por destruir as células da medula, causando leucemia (SNYDER *et al.*, 1993). O tolueno é depressor do SNC e concentrações baixas causam fadiga, fraqueza e convulsões causando arritmias ventriculares. Acrescenta-se intoxicação crônica dos rins e fígado. Ao contrário do benzeno, o tolueno não causa anemias aplásica nem leucemia (KLAASSEN, 2003).

Dentre os hidrocarbonetos poliaromáticos, o naftaleno destaca-se pela elevada toxicidade, sendo listado como poluente prioritário pela EPA devido a seu grau de carcinogenicidade e mutagenicidade (SANTO, 2004).

3 METODOLOGIA

3.1 – Dados da área

3.1.1 Localização da área a ser remediada

Realizou-se a verificação da eficiência do processo de remediação com ozônio, em um posto revendedor de combustível que possui o histórico de contaminação por gasolina, localizado as margens da BR116 na região metropolitana do Estado do Rio Grande do Sul.

3.1.2 Histórico Ambiental

Conforme relatos históricos obtidos no posto, em meados de 2003 houve problemas de estanqueidade em um tanque de combustível que armazenava Gasolina Comum, ocasionando o vazamento de combustível para as porções subterrâneas da área. Salienta-se que em vista da área ser administrada por outra razão social na época do ocorrido, não se tem a informação de qual a quantidade de combustível perdida na época.

A partir do momento da constatação do vazamento, foram operacionalizadas diversas tecnologias de remediação para saneamento ambiental do local, dentre elas, citam-se os sistemas: Extração Multifásica – MPE (ativo entre 2003 e 2005); Air Sparging (ativo entre 2006-2007); Atenuação

Ambiental Monitorada (entre 2007 e 2011) e Processo ISCO – Reação FENTON (entre 2011 e 2015).

Para atualização do cenário ambiental após o término do processo de remediação em 2015, realizaram-se em agosto de 2018, novos trabalhos de Investigação Ambiental, que determinaram pela necessidade da reativação do processo de remediação através da tecnologia MPE, tendo como objetivo a contenção e recuperação do produto livre verificado no local (1ª Fase – operacionalizada de janeiro de 2019 a janeiro de 2020) e posterior a este, a ativação de um processo de remediação visando o tratamento da fase dissolvida na área (2ª Fase – polimento final através de POA).

3.1.3 Amostragem Inicial

Com o final da primeira etapa do processo de remediação, realizou-se em janeiro de 2020, uma campanha de amostragem envolvendo todos os poços de monitoramento existentes na área.

A amostragem inicial que serviu como base para o processo de remediação, foi realizada em janeiro de 2020, por técnicos da empresa Geoambiental Consultoria e Licenciamento Ltda e enviadas para análise dos parâmetros benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno (BTXE) no laboratório Econsulting, sediado na cidade de Viamão / RS. Salienta-se que para o processo de amostragem foram adotadas as metodologias descritas na norma CETESB 6410 - Amostragem e monitoramento das águas subterrâneas e na Norma NBR 15847/10

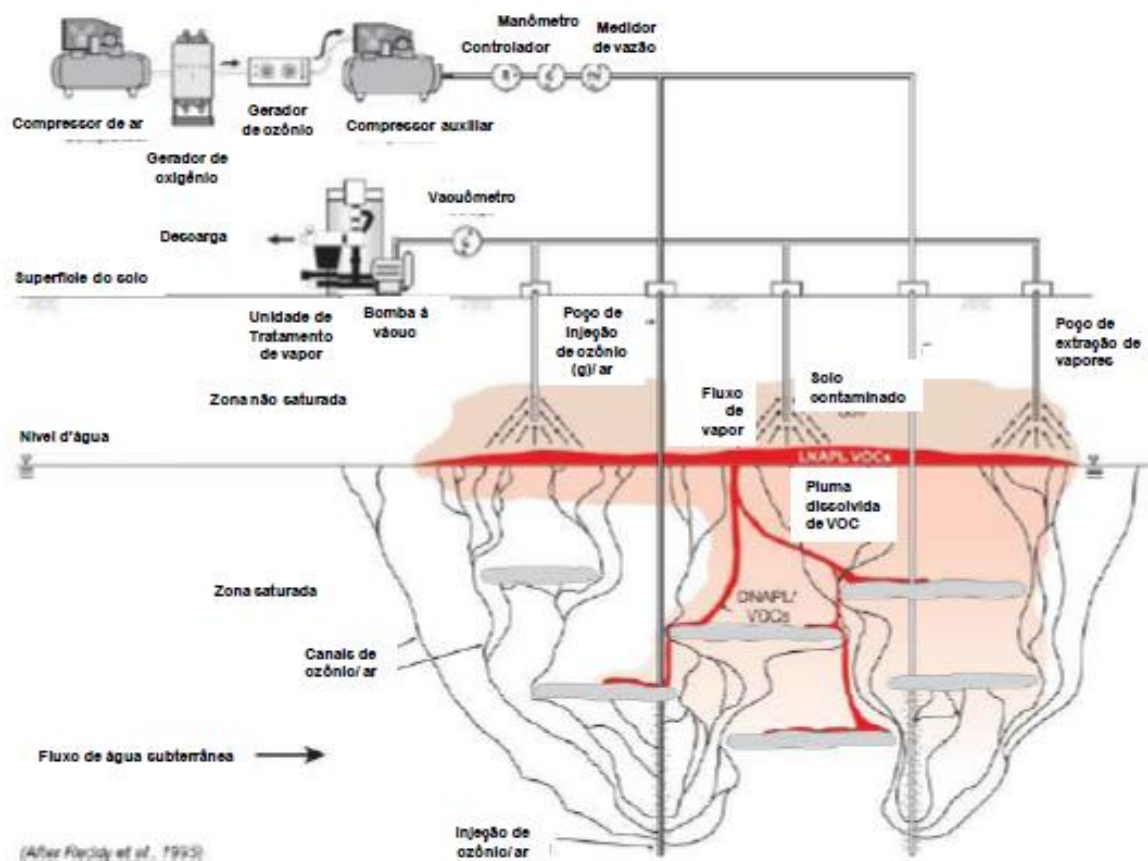
Os resultados obtidos para a série dos compostos aromáticos (BTXE) foram utilizados como marco inicial para comparação da eficiência do processo oxidativo.

3.2 Gerador de Ozônio

3.2.1 Instalação do Gerador de ozônio

Para geração de ozônio, utilizou-se um equipamento ozonizador fabricado pela empresa Tess Geradores de Ozônio. Este modelo é dotado de um sistema de geração in loco (processo CORONA), que opera em regime automático de batelada (ligado=30min, desligado=60min), entre às 8 horas e 18 horas, através da injeção de microbolhas de ozônio a uma vazão controlada de oxigênio de 5 Litros por minutos (geradores de oxigênio portáteis com fluxômetro). Este equipamento possui capacidade de injeção simultânea em até 6 poços diferentes.

Figura 5: Aplicação do ozônio no poço de injeção



Fonte: Pivetz, 2006

Figura 6: Equipamento ozonizador operacional na área



Fonte: Do autor.

3.2.2 Interligação da Central dos equipamentos até o poço de injeção

Os poços de monitoramento foram conectados por meio de mangueiras de teflon de 6 milímetros, a central do gerador de ozônio. Na extremidade de cada mangueira colocou-se um difusor poroso (pedra porosa) para aumentar a geração de microbolhas dentro dos poços de monitoramento.

Para manter o processo de remediação em sigilo e evitar transtornos na operacionalização das atividades de revenda de combustível no posto, as mangueiras foram enterradas em canaletas abertas na pavimentação do empreendimento.

3.2.3 Escolhas dos pontos a serem conectados ao sistema;

Como o ozonizador disponível para remediação da área possui capacidade de injeção de até seis poços simultaneamente, foram conectados ao sistema, e avaliado para eficiência do processo de remediação, os 6 poços com maior concentração de benzeno (PM01, PM06, PM13, PM16, PM21 e PM23) verificado na amostragem inicial, a qual foi realizada em janeiro de 2020.

3.3 Parâmetros Avaliados

Durante o processo de remediação, foram realizadas, entre o período de 1º de junho a 15 de outubro de 2020, medições quinzenais para verificação quanto à variação do nível freático local e para verificação do parâmetro pH (ambas medições realizadas in-situ), leituras mensais para verificação da quantidade de ozônio produzido na saída da célula do equipamento ozonizador e no ponto de injeção (extremidade da mangueira) e a realização de campanhas de amostragens trimestrais, para análise do parâmetro BTXE, em todos os poços de monitoramento conectados ao sistema.

3.3.1 Parâmetros avaliados in-situ;

3.3.1.1 Nível freático

Para a determinação do nível do lençol freático a superfície, utilizou-se um medidor de nível d' água, modelo Hidrosuprimentos HSNA-50 tendo capacidade de medição de 50 metros e sensibilidade de 0,001 m.

3.3.1.2 Ozônio Dissolvido em água

Realizaram-se medições para verificação do ozônio gerado em dois pontos do sistema de geração, a primeira medida realizada logo após a célula geradora, e a segunda medida, no ponto de aplicação do ozônio (extremidade da mangueira / pedra porosa). As medições serão realizadas quinzenalmente através do auxílio de um medidor de ozônio de bolso para água da marca Akso, modelo Eco-3.

3.3.1.3 pH

Realizaram-se medidas de pH quinzenais, através da retirada de alíquotas e medição in-situ. Utilizou-se para isso, um medidor multiparâmetro da marca

Akso. O objetivo da realização de medidas diárias de pH foi a de caracterizar a produção de metabólitos ácidos ou básicos ou ainda a produção de ácido Nítrico.

3.3.2 Parâmetro avaliado em laboratório

Realizaram-se campanhas de amostragens trimestrais dos poços conectados ao sistema de remediação e envio das alíquotas de água subterrânea, para análise do parâmetro BTXE, no laboratório Econsulting, sediado em Viamão / RS.

3.4 Procedimento de amostragem

Para a Amostragem da Água Subterrânea adotou-se a metodologia descrita na Norma CETESB 6410 - Amostragem e Monitoramento das Águas Subterrâneas e na Norma NBR ABNT 15847/10. Os parâmetros analisados para o meio águas subterrâneas será a série de compostos BTEX.

Coletaram-se as amostras de água subterrânea através de método convencional com bayler. A água contida no interior do tubo filtrante dos poços de monitoramento está em contínuo movimento, estando integrada ao sistema de fluxo natural que ocorre na(s) unidade(s) hidroestratigráfica(s) que intercepta(m) a zona filtrante. Apesar deste constante movimento da água, ela não é representativa da formação, uma vez que pode interagir com porções de água estagnada em tubo de revestimento, pela existência de fluxos verticais no interior do poço. Além disso, a água contida no poço pode representar inclusive a mistura entre águas distintas, provenientes de unidades hidroestratigráficas que interceptam a zona filtrante, podendo não ser representativa da zona de interesse.

Por isto, poços utilizados em investigações de qualidade de águas subterrâneas devem ser purgados antes de se proceder à amostragem. A purga visa assegurar que a água coletada seja representativa da água de formação, que represente com a menor incerteza possível a química da água subterrânea.

O procedimento de purga deve considerar um rebaixamento mínimo no nível da água subterrânea, de forma a satisfazer os requisitos necessários e que permita a execução dos trabalhos em tempos aceitáveis. Por outro lado, o rebaixamento excessivo da água altera a condição natural do fluxo no entorno do poço e na movimentação da pluma, o que tem reflexo sobre as características químicas e bioquímicas da amostra. Além disso, alterações significativas no nível do poço durante a purga podem gerar turbidez pelo aumento artificial da velocidade de fluxo da água subterrânea. Ou seja, os cuidados propostos nos procedimentos de coleta garantem amostras mais representativas da água de formação, preservando as características químicas e bioquímicas das amostras.

Para realização da coleta de amostras utilizou-se luvas de látex descartadas em cada ponto de coleta. Todos os equipamentos, utensílios e materiais de apoio foram convenientemente higienizados, ou descartados, de modo de não haver alteração na condição química e bioquímica das amostras recolhidas.

Os frascos contendo as amostras de água foram convenientemente fechados, etiquetados, com os dados de campo registrados, sendo colocados dentro de caixas de isopor isotérmicas, com gelo para refrigeração das amostras.

Encaminharam-se as amostras para o laboratório credenciado Econsulting preferencialmente no mesmo dia da coleta, dentro do prazo de validade, conforme determina as normas de preservação NBRs ABNT nº 10004, 10005, 10006 e 10007.

Metodologias de análise a ser utilizadas pelo laboratório Econsulting:

→BTEX: PO-102 - EPA 5021A - 2003/8260D - 2018/PO – 102.

.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Quanto à variação do nível freático

As medições realizadas para o nível freático local, entre os meses de junho a outubro de 2020 (Tabela 1) demonstraram significativas variações ao longo do período, as quais se devem principalmente pelos níveis de precipitações irregulares ocorridas no período apurado.

Tabela 1 – Nível Freático (m)

	JUN/20		JUL/20		AGO/20		SET/20		OUT/20
	1ºQuinz.	2ª Quinz.	1ºQuinz.	2ª Quinz.	1ºQuinz.	2ª Quinz.	1ºQuinz.	2ª Quinz.	1ºQuinz.
PM01	1,60	1,54	1,48	1,41	1,50	1,49	1,52	1,40	1,58
PM06	1,13	0,85	0,42	0,34	0,44	0,41	0,34	0,59	0,78
PM13	1,85	0,83	0,50	0,88	1,00	1,15	0,98	1,01	1,16
PM16	1,82	1,15	0,77	0,62	0,83	0,81	1,25	0,89	1,34
PM21	1,79	1,51	1,15	1,18	1,29	1,25	1,27	1,29	1,30
PM23	2,47	1,99	1,51	1,64	1,72	1,68	1,64	1,69	1,89

Legenda: PM= poço de monitoramento. m= metros. Quinz. = Quinzena

Analisando a Tabela 1, verificaram-se flutuações do nível freático na ordem de: 0,2 metros no PM01; 0,81 metros no PM06; 1,35 metros no ponto PM13; 0,55 metros no ponto PM21; e 0,83 metros no ponto PM23.

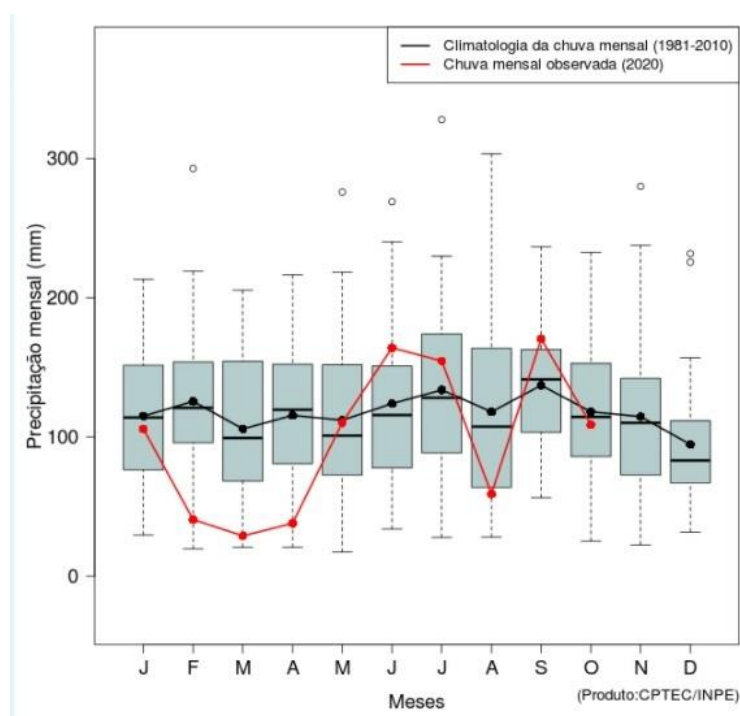
O conhecimento da variação do nível freático em um cenário de contaminação ambiental nos leva a um melhor entendimento da área a ser tratada durante o processo de remediação, pois as flutuações ocorridas na porção

saturada acabam transportando os contaminantes verticalmente e adsorvendo parte destes nos poros do solo. Betio e Santos (2014) em seu estudo de monitoramento das oscilações do nível freático em área de antigo lixão, comprovaram a importância do conhecimento da variação do nível freático para traçar metas de remediação e saber a verticalidade de alcance da contaminação no solo subterrâneo pelas oscilações pluviométricas e correntes advectivas ao longo de um período.

LOPES et al., 2012, em seu estudo de modelagem do fluxo de contaminantes em área de cemitério, salienta a importância do conhecimento das flutuações freática para a modelagem de um cenário de contaminação. O autor coloca ainda que o solo natural é a primeira linha de defesa natural em casos de derramamentos de contaminantes, sendo que fatores como a quantidade de chuvas e a granulometria do solo não devem ser desconsiderados para o correto conhecimento do cenário ambiental.

Observando os dados trazidos pelo Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos –CPTEC (Figura 7), é possível observar que as irregularidade das chuvas ao longo do ano de 2020 influenciam nas variações freáticas da área, como exemplo, podemos citar as leituras máximas (menor proximidade da superfície topográfica) obtidas na primeira quinzena de junho (nível freático na maior profundidade) ocasionadas pela baixa quantidade de chuvas nos primeiros 5 meses de 2020.

Figura 1: Índices pluviométricos da região metropolitana em 2020



Fonte: CPTEC / INPE (2020)

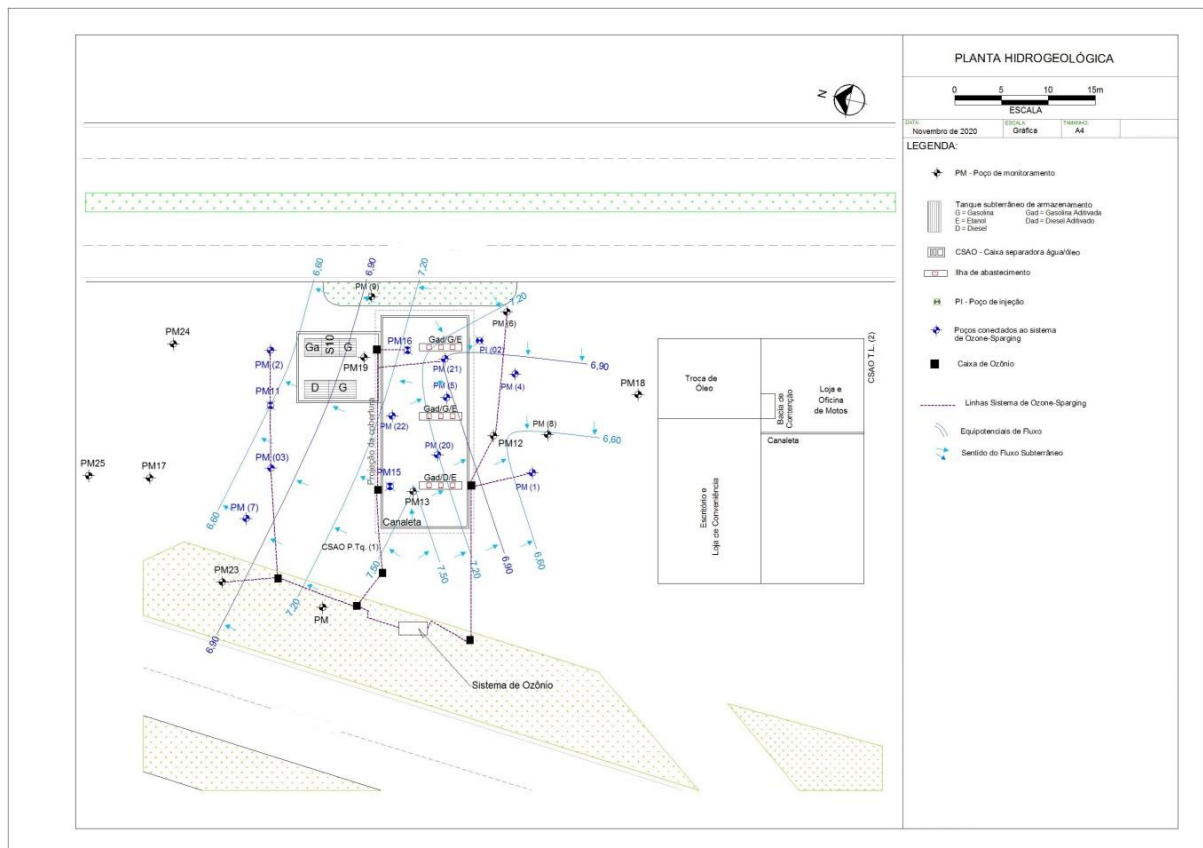
Araujo, *et al.*, 2012, constatou em seu estudo de potenciometria e dinâmica sazonal do nível freático nas nascentes da microbacia do rio Capitão Pocinho (PA), que após um período chuvoso, dependendo do tipo de solo, a recuperação da superfície freática ocorre logo após o período chuvoso, podendo se estender até 60 dias do término das chuvas.

Através das leituras freáticas, foi possível obter o conhecimento do direcionamento do fluxo subterrâneo, fator importante para o correto gerenciamento ambiental da área. AMARAL *et al.*, 2009 coloca que o conhecimento das variações freáticas, na prática, significa o estudo da evolução da pluma de contaminação no tempo e no espaço, podendo, por exemplo, traçar metas de remediação prevenindo que a contaminação chegue a alcance de corpos de abastecimento.

Tendo em vista que na primeira quinzena de julho de 2020, por conta da elevação do nível freático e consequente níveis de água mais próximos da superfície, utilizou-se os dados deste período como representativos para a obtenção do direcionamento do fluxo subterrâneo do local. Conforme demonstrado

na Figura 8, podemos verificar um divisor de águas na área do posto, com a parte direita do terreno seguindo um sentido preferencial das águas subterrâneas direcionada para Sudeste, enquanto que a porção esquerda da área, com sentido das águas subterrâneas direcionada para o Norte da área.

Figura 2: Planta Hidrogeológica elaborada a partir dos dados coletados em julho de 2020



Fonte: Do autor

Salienta-se que o mapa hidrogeológico da área foi gerado utilizando dados plani-altimétricos realizados em estudos de investigação ambiental anteriores ao presente estudo, sendo este atualizado com os valores obtidos para os 6 poços de monitoramento avaliado no mês em que o nível de água estava mais próximo a superfície (1ª quinzena de julho de 2020).

4.2 – Leituras de pH

Analizando os valores de pH obtido entre os meses de junho e outubro de 2020, podemos observar uma leve tendência a formação de metabolitos ácidos na área.

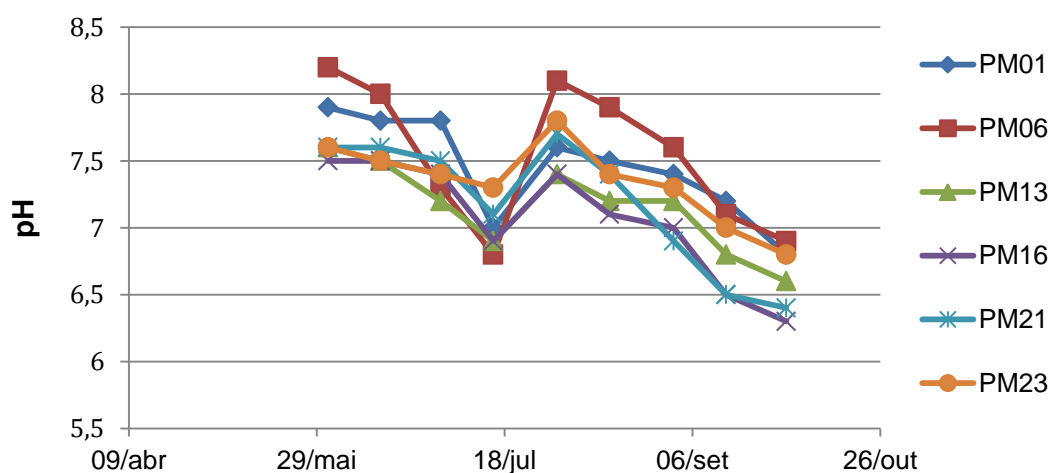
As maiores variações de pH foram verificadas no ponto PM06, onde as medidas iniciais de pH demonstraram-se levemente básicas no início do processo e após três meses de acompanhamento, o pH seguiu uma tendência de queda, sendo que na última leitura realizada encontrava-se próximo a neutralidade (pH=6,9).

Tabela 2 – Leituras de pH

	JUN/20		JUL/20		AGO/20		SET/20		OUT/20
	1ª Quinz.	2ª Quinz.	1ª Quinz.	2ª Quinz.	1ª Quinz.	2ª Quinz.	1ª Quinz.	2ª Quinz.	1ª Quinz.
PM01	7,9	7,8	7,8	7,0	7,6	7,5	7,4	7,2	6,8
PM06	8,2	8,0	7,3	6,8	8,1	7,9	7,6	7,1	6,9
PM13	7,6	7,5	7,2	6,9	7,4	7,2	7,2	6,8	6,6
PM16	7,5	7,5	7,4	6,9	7,4	7,1	7,0	6,5	6,3
PM21	7,6	7,6	7,5	7,1	7,7	7,4	6,9	6,5	6,4
PM23	7,6	7,5	7,4	7,3	7,8	7,4	7,3	7,0	6,8

Legenda: PM= poço de monitoramento. Quinz. = Quinzena

Gráfico 1: Variação de pH / poço.



Em relação à formação de metabólitos básicos verificada entre a segunda quinzena de julho e a primeira quinzena de agosto acreditamos que este fato esteja relacionado com a troca do equipamento pHmetro utilizado nas medições, o qual foi enviado para manutenção e calibração.

Mendonça (2018), ao comparar a formação de metabólitos no tratamento de água de esgoto com ozônio, identificou que mesmo em condições de pH iniciais básicos, manteve-se uma tendência direta de redução para condição ácida, com o aumento do tempo de contato do ozônio com o meio líquido. Souza (2006), concluiu que independente do pH utilizado, compostos ácidos são formados no processo com o ozônio.

SILVA (2015), no seu procedimento laboratorial visando a decomposição do Tetracloreto (PCE) dissolvido em água, através da injeção direta de ozônio, listou o parâmetro pH como influenciador direto da taxa de reação de degradação, verificando ainda que, em meio ácido e pH até 7, são encontrados os melhores resultados na degradação do PCE por ozônio.

CLAYTON *et al.*, 2011, verificou que a aplicação de ozônio em pH básico leva a oxidação dos contaminantes por radicais livres, enquanto que a aplicação em pH neutro e ácido, leva a oxidação pela via direta com ozônio.

JUNG (2004) observou em seu estudo, que a decomposição do ozônio em meio aquoso é muito mais rápida devido a forte reação de catalise pelo íon hidrogênio, o que gera por consequência a diminuição da taxa de transporte do ozônio neste meio.

4.3 – Quanto à Injeção de Ozônio (g/h)

Ao comparar as leituras obtidas na saída da célula do equipamento ozonizador com os valores medidos no ponto de injeção, podemos verificar uma perda grande de carga do ponto de geração (P.C) até o ponto de injeção (P.I).

Tabela 3 – Injeção de Ozônio (g/h)

	JUN/20		JUL/20		AGO/20		SET/20		OUT/20	
	P.C	P.I	P.C	P.I	P.C	P.I	P.C	P.I	P.C	P.I
PM01	1,5	0,28	1,3	0,20	1,5	0,21	1,5	0,22	-	-
PM06	1,4	0,31	1,3	0,28	1,4	0,26	1,4	0,27	-	-
PM13	1,5	0,50	1,2	0,45	1,5	0,35	1,5	0,54	1,9	0,61
PM16	1,5	0,26	1,3	0,12	1,5	0,15	1,5	0,10	1,8	0,41
PM21	1,5	0,15	1,5	0,19	1,2	0,18	1,5	0,16	1,9	0,32
PM23	1,5	0,19	1,5	0,20	1,2	0,22	1,5	0,18	1,6	0,40

Legenda: PM= poço de monitoramento. P.C = Ponto de leitura na saída imediata a célula de geração; P.I = ponto de injeção do Ozônio no poço de monitoramento; - = ponto sem injeção de ozônio no período.

Analisando a tabela 3, observa-se que grande parte do ozônio gerado na saída da célula do equipamento ozonizador, acaba perdendo-se devido a distancia entre a central de equipamento e os poços de injeção. Verificaram-se perdas máximas na ordem de: 86% no ponto PM01 (25 metros de distancia entre P.C e P.I); 78,46% no ponto PM06 (45 metros entre o P.C e P.I); 76,6% no PM13 (21 metros entre P.C e P.I); 90,76% no ponto PM16 (35 metros entre P.C e P.I); 86,5% no ponto PM21 (35 metros entre P.C e P.I); e 88% no ponto PM23 (22 metros entre P.C e P.I).

Silva (2014) demonstrou a importância em planejar distancias mais curtas entre a geração do ozônio e o ponto de injeção, além de prazos mais longos de operação e cargas maiores de ozônio, devido a grande reatividade, volatilização e tempo reduzido de meia vida do ozônio em processo de remediação ambiental.

A perda do ozônio gasoso é relativamente alta durante o transporte do ponto de geração até o ponto de injeção. CLAYTON *et al.*, 2011 descreveu fatores como a autodecomposição e reações com a próprio canal onde o gás é transportado como limitantes nas técnicas realizadas in-situ.

A baixa meia vida do gás ozônio também se torna um fator limitante ao processo de remediação com o gás ozônio. CLAYTON *et al.*, 2011 considerou o tempo de meia vida em cerca de 15 minutos quando exposto a temperatura ambiente.

4.4 – Quanto aos resultados analíticos

Em relação aos resultados obtidos em Julho e outubro de 2020, quando comparados às concentrações que serviram como base para instalação do processo de remediação (janeiro de 2020), observou-se decréscimos que chegaram na ordem de 100% (Tabela 4).

Tabela 4 – Resultados Analíticos para água subterrânea (µg/L)

	PM01			PM06			PM13			CONAMA VI
	JAN/20	JUL/20	OUT/20	JAN/20	JUL/20	OUT/20	JAN/20	JUL/20	OUT/20	
B	473,5	nd	nd	409,3	nd	nd	175,33	112,38	36,46	5
T	50,96	nd	nd	25,32	nd	nd	11,87	1.367,4	nd	700
E	534,2	nd	nd	508,7	nd	nd	46,45	1.349,5	nd	300
X	11,87	nd	nd	207,49	nd	nd	47,26	3.752,4	nd	500
	PM16			PM21			PM23			CONAMA VI
	JAN/20	JUL/20	OUT/20	JAN/20	JUL/20	OUT/20	JAN/20	JUL/20	OUT/20	
B	428,9	687,55	10,4	2.641,6	549,4	301	FL	5,06	nd	5
T	30,07	74,34	9,28	8.532,8	3.113,5	1648	FL	76,62	nd	700
E	462,2	234,9	9,86	1.857,6	1.357,2	274,8	FL	666,55	nd	300
X	233,82	197,57	20,59	5.857,2	3.843	1206,4	FL	1.925,05	nd	500

Legenda: PM=poço de monitoramento. B=benzeno. T=tolueno. E=etilbenzeno. X=xileno. nd=não detectado. CONAMA-VI=valor de investigação da Resolução CONAMA 420/09 para águas subterrâneas. nd= não detectado; FL = Fase Livre de combustível.

Em relação aos resultados verificados para os pontos PM01 e PM06, foram verificadas reduções na ordem de 100% nas concentrações das substâncias químicas de interesse (SQI) na amostragem realizada em Julho de 2020, quando comparadas com os valores iniciais (janeiro de 2020). Salienta-se que o sistema de injeção foi desconectado dos pontos PM01 e PM06 em setembro de 2020, tendo como objetivo a verificação do reaparecimento da contaminação após o desligamento pontual do processo de remediação.

Para o ponto PM13, foram verificadas reduções, entre janeiro e outubro de 2020, na ordem de 100% para o composto tolueno, etilbenzeno e xileno, e 79,04% para o parâmetro Benzeno.

Para o ponto PM16, ao contrário do cenário verificado no mês de julho de 2020 (aumento das concentrações em todas as SQIs avaliadas) verificaram-se reduções nas concentrações de tolueno, xileno e etilbenzeno na ordem de 100%, enquanto que para o parâmetro Benzeno, a redução verificada foi de 79,2%.

Em relação ao ponto PM21, verificou-se reduções nas concentrações de benzeno na ordem de 88,6%; tolueno na ordem de 80,6%; etilbenzeno na ordem de 85,20%; e xileno na ordem de 79,40%.

Para o ponto PM23, verificou-se redução na ordem de 100% para todos os compostos avaliados. Salienta-se que o ponto PM23 não foi analisado na amostragem de janeiro de 2020, devido à presença de combustível sobrenadante as águas subterrâneas do poço de monitoramento.

Em relação às concentrações de benzeno verificadas em janeiro, julho e outubro de 2020 nos 6 poços de monitoramento avaliados, permanecem acima dos valores de investigação da Resolução CONAMA 420/09 ($VI=5,0\mu\text{g/L}$), os pontos PM16 ($10,84\mu\text{g/L}$), PM21 ($301\mu\text{g/L}$) e PM12 ($36,46\mu\text{g/L}$), os quais remetem pela continuidade do processo de remediação nestes pontos.

Gráfico 2: Concentrações de benzeno verificadas entre janeiro e outubro de 2020

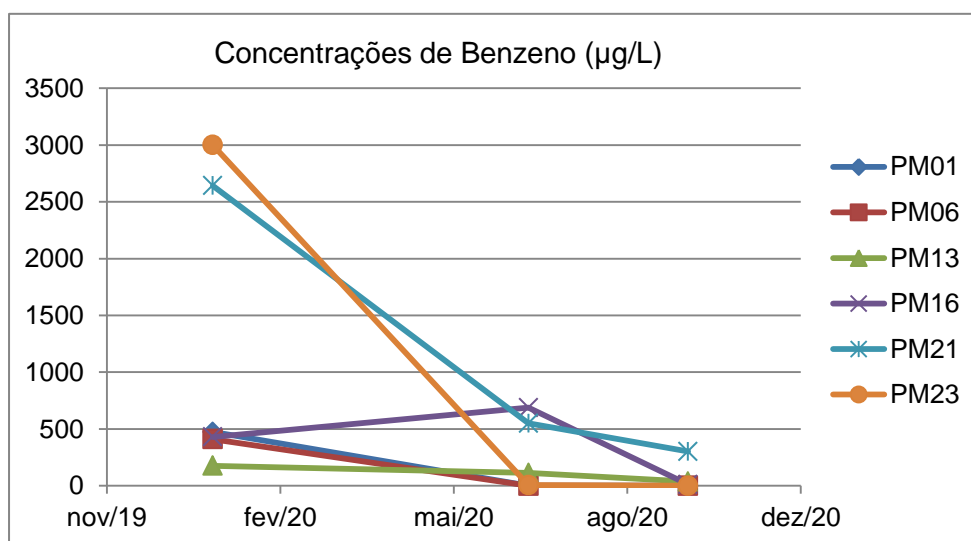
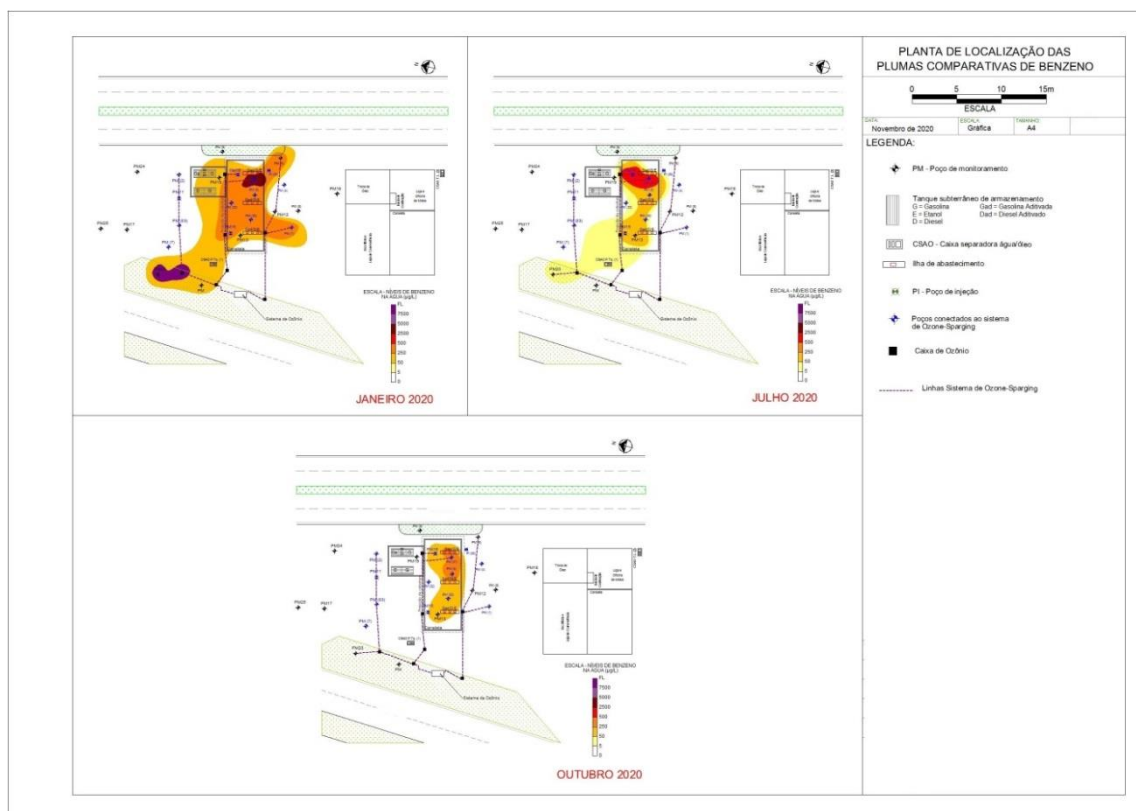


Figura 3: Mapa comparativo da pluma de Benzeno entre janeiro de 2020 a outubro de 2020



Em relação ao parâmetro tolueno, permanece acima do valor de investigação descrito na Resolução CONAMA 420/09 ($VI=700\mu\text{g/L}$), as concentrações verificadas no ponto PM21 ($1648\mu\text{g/L}$).

Gráfico 3: Concentrações de tolueno verificadas entre janeiro e outubro de 2020

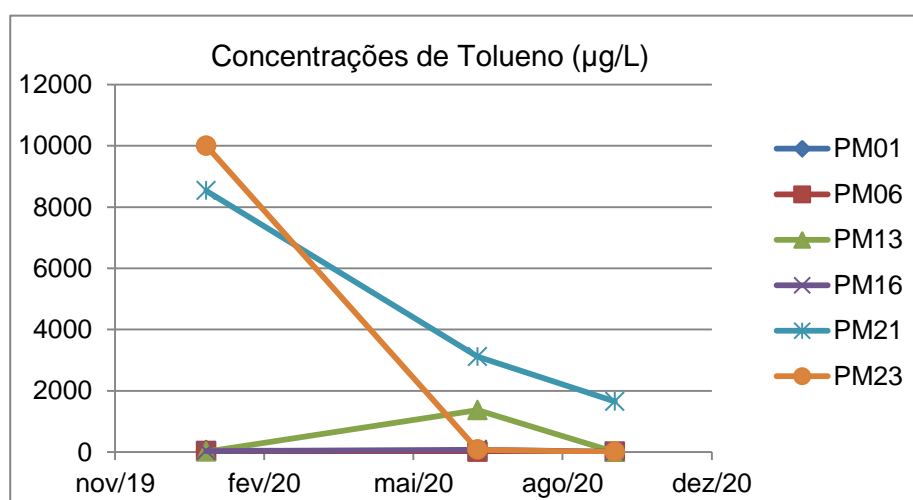


Figura 4: Mapa comparativo da pluma de tolueno entre janeiro de 2020 a outubro de 2020.



Em relação ao parâmetro Etilbenzeno, não foram verificadas em outubro de 2020, concentrações acima dos limites de Investigação descritos na Resolução CONAMA 420/09 ($VI=300\mu\text{g/L}$).

Gráfico 4: Concentrações de etilbenzeno verificadas entre janeiro e outubro de 2020

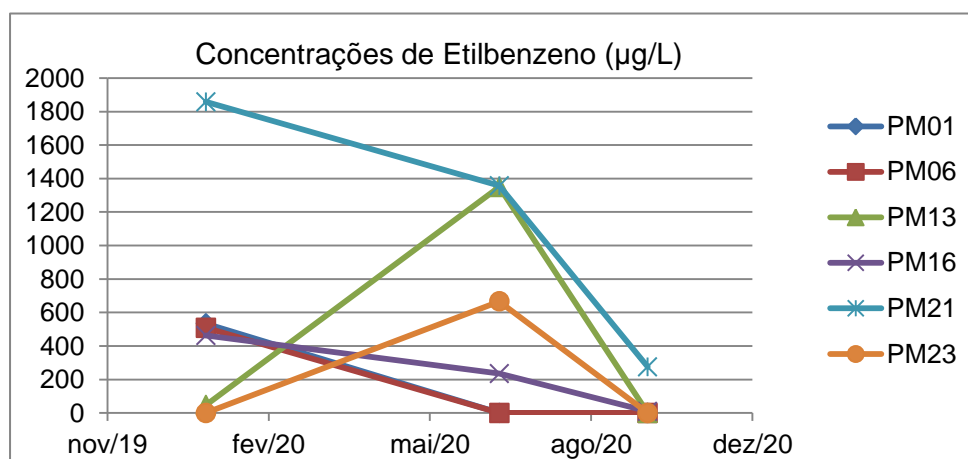
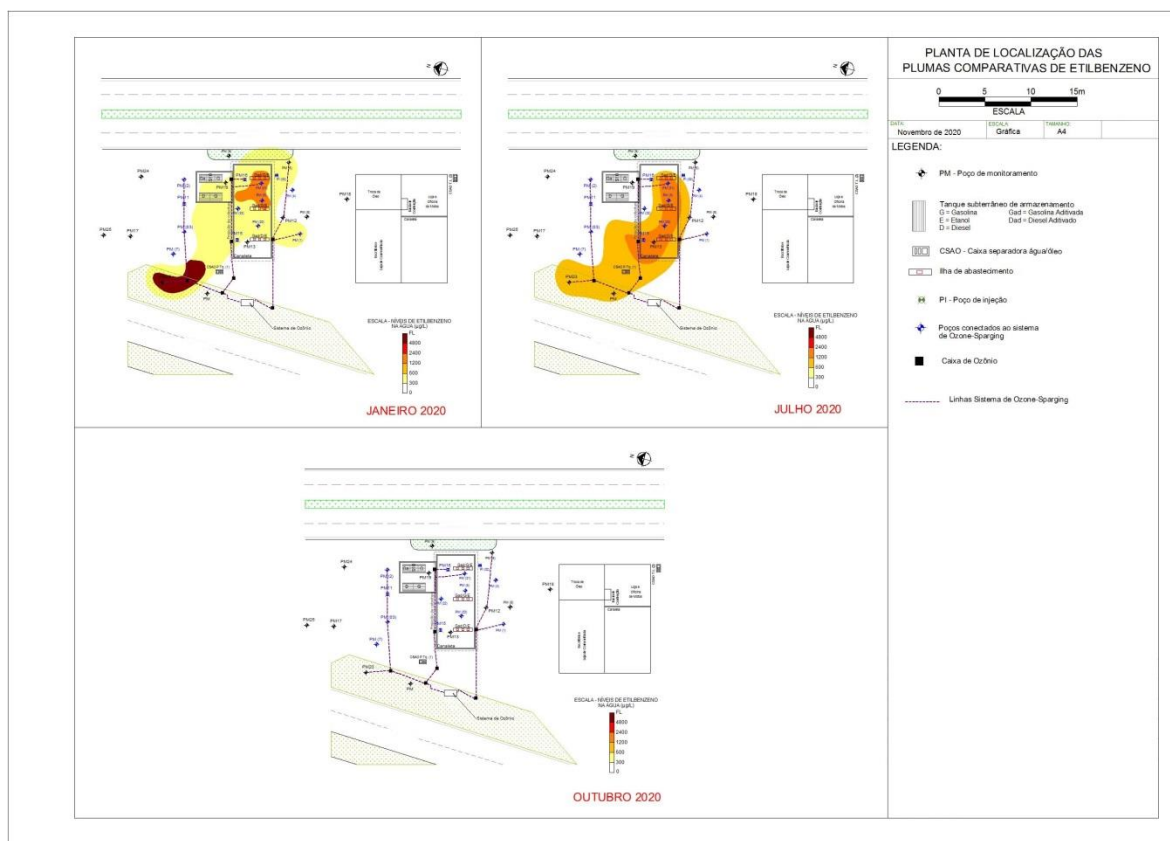


Figura 5: Mapa comparativo da pluma de etilbenzeno entre janeiro a outubro de 2020.



Em relação ao parâmetro xileno, permanece acima do valor de investigação descrito na Resolução CONAMA 420/09 ($VI=500\mu\text{g/L}$), as concentrações verificadas no ponto PM21 ($1206,4\mu\text{g/L}$)

Gráfico 5: Concentrações de Xileno verificadas entre janeiro e outubro de 2020

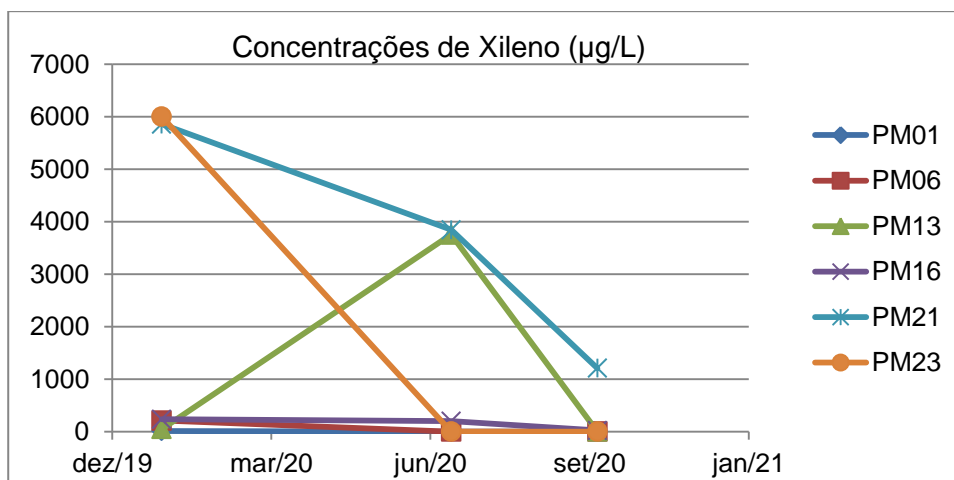
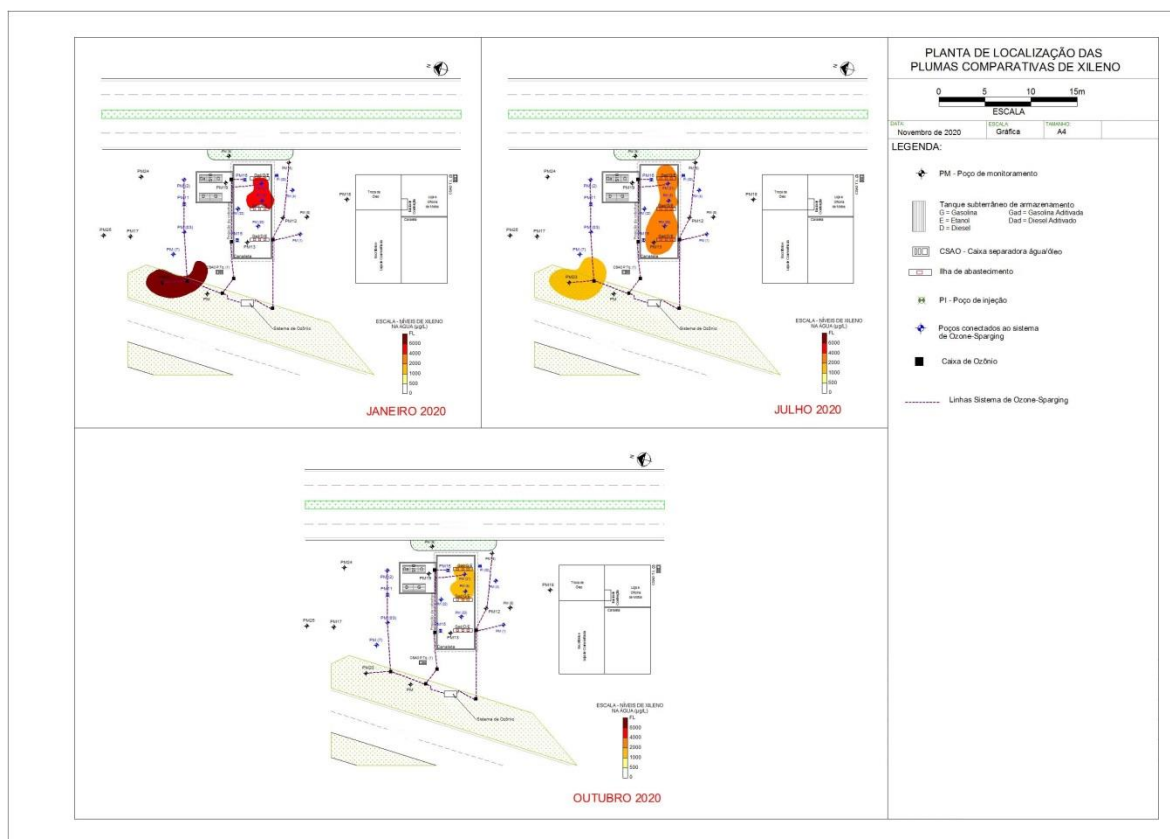


Figura 6: Mapa comparativo da pluma de xileno entre janeiro a outubro de 2020



Kerfoot *et al.*, 1998 ao realizar um estudo sobre a degradação de compostos orgânicos voláteis através da injeção de ozônio, verificou decréscimos dos compostos da série BTXE na ordem de 68,5%, e na ordem de 93% para a série de compostos halogenados, durante 10 dias de testes realizados em Utrecht na Holanda.

Já Drieling (1998), verificou uma eficiência na degradação de Tetracloretileno (PCE), através da injeção experimental de microbolhas de ozônio, na ordem de 66% em Kansas nos Estados Unidos.

Em outro estudo realizado por Kerfoot *et al.*, 2007, verificou a redução de 99% de Tricloroeteno oriundo de um vazamento em área industrial, em local de alta condutividade hidráulica (60m/dia) na Holanda.

5 CONCLUSÃO

Pode-se concluir através do presente trabalho que:

- Foi possível observar a importância do monitoramento da flutuação do nível freático para a tomada de decisões quanto ao andamento do processo de remediação;
- Com a degradação dos compostos aromáticos da série BTXE pela ação do ozônio, foi possível observar pela tendência de formação de metabólitos ácidos, gerando uma leve redução do pH da água ao longo do período avaliado;
- Fator de dimensionamento do processo como a distância entre o ponto de geração do ozônio ao ponto de injeção devem ser levados em consideração visando uma maior efetividade do processo de remediação;
- O sistema de remediação através da injeção de ozônio se mostrou eficiente durante o período avaliado, alcançando eficiência na redução de benzeno na ordem de 79 a 100%; tolueno na ordem de 80 a 100%; etilbenzeno na ordem de 85 a 100%; e xileno na ordem de 79,4 a 100%.
- Com base nos resultados obtidos e visando o cumprimento das condições ambientais frente às normativas aceitas pelo órgão ambiental do Estado do Rio Grande do Sul, torna-se necessário pela continuidade do processo de gerenciamento ambiental da área. Para

isso, recomenda-se a manutenção do processo de remediação através da injeção de ozônio e a continuidade do monitoramento dos poços de monitoramento existentes na área, especialmente em relação quanto às concentrações dos compostos aromáticos, nos pontos que permanecem acima dos limites de referencia descritos na Resolução CONAMA 420/09.

REFERÊNCIAS

ARAUJO, Gustavo H. de Souza; DE ALMEIDA, Josimar R.; GUERRA, Antônio J. T. **Gestão Ambiental de Áreas Degradadas**, 7 ed. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 2011.

ARAÚJO, P. P. A.; OLIVEIRA, F. A.; TANCREDI, A. C. F.N. S.; CHAVES, C. L.; CAVALCANTE, I. N. C; ABREU, F. A. M.; Potenciometria e dinâmica sazonal do nível freático nas nascentes da microbacia do rio Capitão Pocinho (PA). Publicado na revista gde Geologia, volume 25, 2012.

AMARAL, D. J.; PIUBELE, F. A.; Poluição Atmosferica Interferindo na Qualidade da Vida Atmosferica; X Simposio de Engenharia de Produção. 2003.

AMARAL. R.; RIBEIRO, R. R.; SANTORO,; Inundações e Enchentes – Desastres Naturais – Conhecer e Prevenir, São Paulo, Instituto Geológico, 2009.

ATLAS, R. M., 1997. **“Principles of Microbiology – 2ª Edition”**, Wm. C. Brown Publishers, EUA.

CAO, J. S.; ZHANG, W. X.; BROWN, D. G.; SETHI, D. **Oxidation of lindane withe(II)-activated sodium persulfate. Environmental Engineering Science**, v. 25, n. 2, p.221-228, 2008.

CETESB. **Manual de prevenção e atendimento a vazamentos em postos e sistemas retalhistas de combustíveis**. São Paulo 2003.

CLAYTON, W. S.; PETRI, B. G.; HULING, S. G.; In situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation, SERDP, ESTCP, Springer Science, New York, USA.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M.(1997) **“Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: o problema é grave?”**. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 2, n. 2, p. 50-54.

COSTA, C.N., **“Solos e Águas Contaminadas – Disciplina de Fundamentos de Geotecnia”**, Faculdade de Ciência e Tecnologia Departamento de Engenharia Civil - Universidade Nova de Lisboa, cap 08, 2006/2007.

CUNHA, C. D.; LEITE, G. F. **“Biodegradação de Gasolina em diferente tipos de solos”** Brazilian Journal of Mycrobiology, V.31, p. 45-49, 2000.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água. São Carlos**: Rima, 2005. v. 2, 784

DREILING, D. N.; HENNING, L. G.; JURGENS, R. D.; **Multi Site comparison of Chlorynated solvent remediation using innovative technology. Battele**, First International Conference on Remediation of Chlorinated or Recalcitrant Compounds. Monterey. California, United State Of America, 1998 – EPA.

DYMINSKI, A.S., **“Contaminação de Solos e Águas Subterrâneas”** Universidade Federal do Paraná (UFPR), publicado em 2006.

GARDINALLI, J.M., **Injeção de ozônio em solo proveniente de área contaminada por compostos orgânicos - comportamento de íons metálicos de interesse**, Universidade de São Paulo, 2013

HULING, S. G.; PIVETZ, B. E. **In situ chemical oxidation**. Washington D.C.: EPA, 2006.

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. **Desenvolvimento e validação de tecnologias para remediação de solo e água subterrânea contaminados com organoclorados: avaliação da tecnologia de**

remediação por dessorção térmica. São Paulo: IPT, 2013. (Relatório Técnico 128 958-205)

JACQUES, R.J.S., OKEKE B.C., BENTO F.M., TeEIXEIRA A.S., PERALBA, M.C.R., CAMARGO, F.A.O., **“Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons”**, Bioresource Technology, 2007.

JUNG, H.; **Reaction Kinetics of Ozone in variably saturated porous media.** *Jornal da Engenharia Ambiental*, 2004

KAO, C. M.; HUANG, K. D.; WANG J. Y.; CHEN T. Y.; CHIEN H. Y. **Application of potassium permanganate as an oxidant for in situ oxidation of trichloroethylene-contaminated groundwater: a laboratory and kinetics study.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n. 3, p. 919–927, May 2008.

LOPES, B. L. S.; SOUZA, M.C.B.; CASTRO, M. A. H.; CASTRO, D. L.; NETO; M. F. A.; **Modelagem do fluxo de contaminantes em aquífero freático na área do cemitério Bom Jardim**, Fortaleza, CE, Brasil, 2012.

KERFOOT, W. B.; SCHOUTEN, C. J. J. M.; **Kinetic Analysis of Pilot Test Results of the C-Sparge Process**, *Battelle*, First International Conference on Remediation of Chlorinated or Recalcitrant Compounds, Monterey, California, USA, 1998.

KLASSEN, C. D., **“Tóxicos Ambientais não metálicos: poluentes do ar, solventes e vapores e pesticidas”**. Bases Farmacológicas da terapêutica, Rio de Janeiro: McGraw-Hill, 2003.

LAPOLLI, F. R.; SANTOS, L. F.; HÁSSEMER, M. E. N.; AISSE, M. M.; PIVELI, R. P. Desinfecção de efluentes sanitários por meio da ozonização. In: GONÇALVES, R. F. (Coord.). **Desinfecção de efluentes sanitários, remoção de organismos patogênicos e substâncias nocivas: aplicação para fins produtivos como agricultura, aquicultura e hidropônica.** Vitória: PROSAB, 2003

MAXIMILIANO, A, M, S., TEIXEIRA, C. E., MORAES, S.L., **“Guia de elaboração de planos de intervenção para o Gerenciamento de áreas contaminadas – 1º Edição revisada”**, IPT, DAE e BNDS – São Paulo, 2014.

MASTER, G.M., **“Introdução a Engenharia Ambiental e Ciência – 2º Edição”**, Prentice- Hall, New Jersey, EUA, 1998.

MENDONÇA, M. Z. M.; **Arraste de Gases da Ozonização Convencional e Catalítica de Esgoto Sanitário Sintético**; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2019,

MELO, I.S., SILVA, C.M.M.S., SCRAMIN, S., SPESSOTO, A., **“Biodegradação”**, Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, São Paulo, Brasil , 2001.

OLIVEIRA, E. **“Contaminação de Aquíferos por Hidrocarbonteos Provenientes de Vazamentos em Tanques de Armazenamento Subterrâneo”**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.

PRESTES, E.G., **Avaliação da eficiencia do ozonio como sanitizante em hortaliças folhosas minimamente processadas**. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP, 2007;

RAMOS, U.M., **“Estudo da biodegradação de gasolina por bactérias presentes no solo da área de armazenamento e de distribuição de combustíveis no município de Ribeirão Preto.”** Ribeirão Preto, 2006.

RITTMANN, B.E., MCCARTY, P.L., **“Environmental Biotechnology”**, Mc Graw Hill, New York, EUA, 2003.

SANTOS, E.C. **“Biodegradação de antraceno estimulada por ferro”**. **Dissertação (mestrado em Ciência do Solo) – Departamento de Solos**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

SÃO PAULO (Estado). Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009. **Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e**

gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas.

Diário Oficial do Estado, São Paulo, 8 jul. 2009.

SENAI, Curso técnico sobre **“Passivos ambientais e recuperação de áreas degradadas: Prevenção, Investigação, Impactos e Remediação ambiental”**

Porto Alegre, 2008.

Siegrist, R. L. (2011). **In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation. Springer.**

SEOL, Y.; ZHANG, H.; SCHWARTZ, F. W. **A review on in-situ chemical oxidation and heterogeneity. Environmental & Engineering Geoscience.**

SILVEIRA, I. C. T. **Cloro e ozônio aplicados a desinfecção de efluente hospitalar tratado em contadores biológicos rotatórios, com avaliação de efeitos tóxicos em DAPHNIA SIMILIS. 2004.** Dissertação (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SILVA, C. M. **Desenvolvimento de Procedimento Experimental para Oxidação Química por Ozônio, em Escala de Laboratório, para Degradação de Tetracloroetileno em fase Dissolvida. 2015.** Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo – USP.

SILVA, G. F.;. **Avaliação Hidrogeológica e Implicações Hidroquímicas na área de entorno do antigo Lixão no Município de RolândiaPr. 2014. 98p.** Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2014.

TEIXEIRA, A.S., **“Isolamento e Caracterização de Bactérias Degradadoras de Gasolina Comercial”,** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

TIBURTIUS, E. R. L., ZAMORA, P. P., **“Contaminação de água por BTXE e processo utilizados na remediação e Sítios Contaminados”**, Química Nova, São Paulo, V. 27, p 441- 446, 2003

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Chemical oxidation in: how to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: a guide for corrective action plan reviewers**. Washington D.C.: USEPA, 2004. (EPA 510-R-04-002)

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Technology status review: in situ oxidation**. Washington D.C.: USEPA, 1999. (Environmental Security Technology Certification Program - ESTCP).

VIDAL, F. J. R. **Proceso de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización**. Madrid : Ediciones Díaz de Santos, 2003, 253 p.